

**(54) SAPONIFIED ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER-BASED RESIN COMPOSITION**

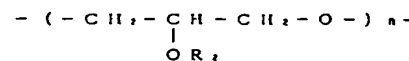
- (11) 2-99547 (A) (43) 11.4.1990 (19) JP.  
 (21) Appl. No. 63-251449 (22) 5.10.1988  
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) KAZUHIKO MINOWA  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L29/04, C08L23/08, C08L71/02

**PURPOSE:** To obtain a resin composition, consisting of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer, polyalkylene glycol-based resin (derivative) and/or polyglycerol-based resin (derivative) and excellent in melt stability and long runnability.

**CONSTITUTION:** A resin composition obtained by blending (A) 100 pts.wt. saponified ethylene-vinyl acetate copolymer with 20-80mol%, preferably 25-70mol% ethylene content and  $\geq 90\text{mol}\%$ , preferably  $\geq 97\text{mol}\%$  saponification degree of the vinyl acetate part with (B) (B<sub>1</sub>) a polyalkylene glycol (derivative) having a structure expressed by formula I (R<sub>1</sub> is alkylene; n is  $\geq 5$ ) in the backbone chain and  $\geq 5$ , preferably  $\geq 25$ , especially  $\geq 50$  average polymerization degree and/or (B<sub>2</sub>) a polyglycerol-based resin (derivative) expressed by formula II (R<sub>2</sub> is H or alkyl; n is  $\geq 5$ ) in an amount within the range of 0.001-20 pts.wt., preferably 0.01-10 pts.wt.



I



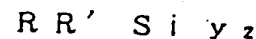
II

**(54) METHOD FOR CROSSLINKING CHLORINATED POLYETHYLENE**

- (11) 2-99548 (A) (43) 11.4.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-251409 (22) 5.10.1988  
 (71) HITACHI CABLE LTD (72) SHIGERU KASHIWAZAKI  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L51/06, C08F289/00

**PURPOSE:** To crosslink chlorinated polyethylene at a high crosslinking degree while holding excellent moldability by using a lead compound and epoxy compound in a specific proportion together with a conventional free radical generating compound.

**CONSTITUTION:** Chlorinated polyethylene is reacted with a silane expressed by the formula (R is monofunctional olefinically unsaturated group, bonded to silicon through silicon-carbon bond and consisting of carbon, hydrogen and, as necessary, oxygen; y is alkoxy having  $< 6$  carbon atoms, etc.; R' is monofunctional hydrocarbon without aliphatic unsaturation, etc.) in the presence of a compound (e.g., benzoyl peroxide) capable of generating free radicals and 2-50 pts.wt. total amount of a lead compound and an epoxy compound at (1/10)-(10/10) weight ratio of the lead compound/epoxy compound at  $\geq 140^\circ\text{C}$  temperature and the resultant product is exposed to moisture in the presence of a silanol condensation catalyst and subjected to condensation reaction.

**(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION HAVING HIGH WITHSTAND VOLTAGE PROPERTY**

- (11) 2-99549 (A) (43) 11.4.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-252022 (22) 7.10.1988  
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) MASARU ABE(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L53/00, C08K3/34

**PURPOSE:** To obtain the subject polypropylene resin composition, excellent in withstand voltage properties, rigidity, etc., without deteriorating fluidity and suitable as a distributor rotor, etc., of automotive engines by blending mica having a specific particle size distribution and average particle diameter with talc in specified amounts.

**CONSTITUTION:** The objective resin composition obtained by blending (A) 80-50wt.% crystalline ethylene-propylene block copolymer having  $\geq 3\text{g}/10\text{min}$  melt flow index at  $230^\circ\text{C}$  and  $\geq 4\text{wt}\%$  ethylene content with (B) 15-30wt.% mica having a particle size distribution of 10-80wt.% particles having  $\geq 30\mu\text{m}$  particle diameter, 30-95 wt.% particles having  $\geq 20\mu\text{m}$  particle diameter,  $\geq 60\text{wt}\%$  particles having  $\geq 10\mu\text{m}$  particle diameter and  $\geq 80\text{wt}\%$  particles having  $\geq 5\mu\text{m}$  particle diameter with 15-50 $\mu\text{m}$  average particle diameter and (C) 5-20wt.% talc having a particle size distribution of 20-65wt.% particles having  $\geq 30\mu\text{m}$  particle diameter, 40-80wt.% particles having  $\geq 20\mu\text{m}$  particle diameter, 65-95wt.% particles having  $\geq 10\mu\text{m}$  particle diameter and  $\geq 85\text{wt}\%$  particles having  $\geq 5\mu\text{m}$  particle diameter with 15-40 $\mu\text{m}$  average particle diameter.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-99548

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 51/06  
C 08 F 289/00

識別記号

LLC  
MQZ

庁内整理番号

7142-4J  
7142-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)4月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 塩素化ポリエチレンの架橋方法

⑯ 特 願 昭63-251409

⑰ 出 願 昭63(1988)10月5日

⑱ 発 明 者 柏 崎 茂 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑲ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 不二雄

# 明 細 書

1. 発明の名称 塩素化ポリエチレンの架橋方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) : 塩素化ポリエチレンを一般式

$RR'Si_yx$ 、(式中Rはケイ素-炭素結合によってケイ素に結合し、かつ炭素、水素および場合により酸素から成る1個のオレフィン性不飽和基を表わし、各yは6個より少ない炭素原子を有するアルコキシ、アルコキシアルコキシおよびアシロキシ基および14個より少ない炭素原子を有するオキシシム基から選択された加水分解しうる有機基を表わし、そしてR'は脂肪族性不飽和のない1個の炭化水素基、R基またはy基を表わす)で表わされるシランと、遊離ラジカルを発生させる化合物(この遊離ラジカルを発生させる化合物は後記反応温度において6分より小の半減寿命を有する)および重量比において鉛化合物/エポキシ化合物の比が1/10~10/10の範囲となる両化合物を塩素化ポ

リエチレン100重量部に対し合計量で2~50重量部となるようにして併用し、これらの存在下140℃以上の温度で反応させ、

(B) : 上記(A)の生成物をシラノール結合触媒の存在において水分にさらし縮合反応を起させる塩素化ポリエチレンの架橋方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、塩素化ポリエチレンをすぐれた成形性を保持しつつ高い架橋度で架橋することのできる架橋方法に関するものである。

[従来の技術]

塩素化ポリエチレンは、分子内に塩素を含有するクロロスルホン化ポリエチレンと相違して反応性があまり高くない。そのような塩素化ポリエチレンを架橋するには、従来一般に有機過酸化物との加熱によって架橋させる方法がとられてきたが架橋度の高いものを得ることは困難であった。

そこで、これを改善するものとしてシラノール縮合反応を利用した架橋方法が提案された。(例

えば特公昭50-35540号公報)

この方法は、塩素化ポリエチレンをシランと遊離ラジカル発生化合物の存在下で140℃以上の温度で反応させ、ついでその反応生成物をシラノール縮合触媒の存在において水分にさらし、縮合反応に惹く架橋を行なわせるものである。この際、塩素化ポリエチレンの劣化を防止するための安定剤なども使用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記方法によりある程度架橋度は改善されるが、実用上なおつぎのような問題点がある。

第1に、上記方法は、塩素化ポリエチレンとシランとを遊離ラジカル発生化合物の存在下で反応させ、シラングラフト塩素化ポリエチレンを得、ついでそれを所定の形状例えば電線被覆として成形し、その後水分の存在下で縮合反応を促進させるものであるが、上記シラングラフト塩素化ポリエチレンを前記電線被覆に成形することが非常に困難な場合が多いのである。

第2に、上記成形したシラングラフト塩素化ポ

リエチレンをシラノール縮合触媒の存在下でいわゆる水架橋させても、必ずしも望むような高架橋度の製品を得ることはできないのである。

本発明の目的は、上記したような従来技術の問題点を解消し、加工性にすぐれしかも高架橋度を有するシラン架橋塩素化ポリエチレンの架橋方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、塩素化ポリエチレンにシランをグラフトさせる際に、従来の遊離ラジカル発生化合物のほかに、鉛化合物とエポキシ化合物を重量比で1/10～10/10の範囲となるようにし、この両化合物の合計を塩素化ポリエチレン100重量部に対し2～50重量部となるように併用し共存させるものである。

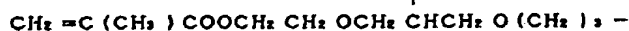
本発明の工程を大別すると、混練工程、シラングラフト工程、成形工程(例えば電線被覆工程)そして水キュア工程の4工程となるが、本発明によれば、すべての塩素化ポリエチレンの架橋が可能となる。

ポリエチレンは低密度から高密度のものまで対象とすることができ、塩素含有量は2重量%から50重量%まで含有せしめることができるが、望ましい範囲は約40重量%以上塩素を含有する自己消火性の塩素化ポリエチレンである。

本発明の方法に使用されるシランの一般式においてRは炭素および水素と随意には酸素とより成る1価のオレフィン性不飽和ラジカルを表わす。このようなラジカルの例はビニル、アリル、ブチニル、シクロヘキセニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、



および



であり、ビニルラジカルが好ましい。γ置換基は6個以下の炭素原子を有するアルコキシまたはアルコキシアルコキシラジカル、例えばメトキシ、

エトキシおよびブトキシラジカルと6個以下の炭素原子を有するアシロキシラジカル、例えばホルミロキシ、アセトキシまたはプロピオノキシラジカルと14個以下の炭素原子を有するオキシムラジカル、例えば-ON=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-ON=CCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>および-ON=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>とより選択される。R'基は脂肪族性不飽和のない1価の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、テトラデシル、オクタデシル、フェニル、ベンジルまたはトリルを表わすことができる。R'基はまたR基またはγ基で表わすこともできる。好ましくは上記シランは式RSiγ<sub>3</sub>を有し、かつ3個の加水分解しうる有機基を含有するものであり、最も好ましいシランはビニルトリエトキシシランおよびビニルトリメトキシシランである。しかし、加水分解しうる基を2個しか有しないシラン、例えばビニルメチルジエトキシシランおよびビニルフェニルジメトキシシランもまた効果的である。

使用されるシランの割合は1部は反応条件に依

存し、そして1部は塩素化ポリエチレンにおいて所望される変成の程度に依存する。実際の割合は、例えば塩素化ポリエチレン、または塩素化ポリエチレンおよび非塩素化ポリエチレン（後者が存在する時）の両方の重量に対して0.1ないし20重量%のように広く変動することができる。しかし、一般には塩素化ポリエチレンの重量に対して0.5ないし5重量%を使用することが好ましい。

遊離ラジカルを発生する化合物としては、上記反応条件において塩素化ポリエチレン中に遊離ラジカル部位を生じさせることができ、かつ上記反応温度において6分以下、好ましくは1分以下の半減期を有する任意の化合物を使用することができる。

本発明に使用するための最もよく知られ、かつ好ましいラジカル発生化合物は有機ペルオキシドおよびペルエステル、例えばベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-第3ブチルペルオキシド、2・5-ジメチル-2・5-ジ（ペルオキシベン

ゾエート）ヘキシン-3；1・3-ビス（ $\alpha$ -ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、第3ブチルペルアセテート、2・5-ジメチル-2・5-ジ（ $\alpha$ -ブチルペルオキシ）ヘキシン-3；2・5-ジメチル-2・5-ジ（ $\alpha$ -ブチルペルオキシ）ヘキサンおよび第3ブチルペルベンゾエート、とアゾ化合物例えばアゾビス-イソブチロニトリルおよびジメチルアゾジイソブチレートであり、ジクミルペルオキシドが最も好ましい。

すべての場合において選択されるそれぞれの遊離ラジカル発生化合物はポリエチレンとシランとの反応が行なわれるべき温度に依存する。従って、もし塩素化ポリエチレンとシランとの反応が例えば160ないし180℃の温度で行なわれるべきであるならば、これらの温度において適当な半減期を有するベンゾイルペルオキシドまたはジクミルペルオキシドを使用することができる。

ラジカル発生剤は0.01 phr から1.5 phr の範囲で用いる。鉛化合物としては酸鉛塩基性

亜リン酸鉛、三塩基性硫酸鉛、塩基性亜硫酸鉛オルトケイ酸鉛、二塩基性フタル酸鉛などかあげられる。注意すべきことは、前記特公昭50-35540で述べている塩化ビニル用安定剤としての有機酸鉛であり、例えばステアリン酸鉛などは好ましくない。

エポキシ化合物としてはエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどの液状エポキシ化合物をあげることができる。

鉛化合物／エポキシ化合物の比は重量で1/10～10/10の範囲で用いる必要がある。1/10以下では高架橋度を得るのに不利となり、10/10以上では加工性が悪化する。鉛化合物とエポキシ化合物とは併用する必要があり、両者を合わせて塩素化ポリエチレン100重量部に対し2～50重量部の範囲で用いる。2重量部以下では加工性と高架橋性が損なわれる。50重量部以上でも高架橋性と加工性が損なわれてしまうのである。

#### 〔実施例〕

以下に、本発明について実施例をもって説明する。

#### 実施例1

塩素化ポリエチレン（原料ポリエチレン分子重5～6万、塩素量40%、結晶量20%）100重量部にビスフェノールAジグリシジルエーテルを5重量部と三塩基性硫酸鉛1重量部を100℃の6インチチストロールで混練して均一なコンパウンドを得た。次にコンパウンドをペレット状に粉砕した。このペレットにビニルトリメトキシラン4重量部にジクミルパーオキサイド0.5重量部を溶解した溶液をまぶして均一に混合した。次いで40mm押出機（L/D=20、スクリュ回転数40r.p.m.）を用い170℃でグラフト反応を行なわせシラングラフト塩素化ポリエチレンを得た。

上記で得たシラングラフト塩素化ポリエチレンの一部を130℃5分、100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で

プレス成形し、0.1mm厚シートとし、これを第1の架橋度の測定試料とした。このシートに触媒ジブチルスズジラウレートをしずく塗布した後、飽和水蒸気中100℃で20時間水キュアを行なった。水キュア後のシートをさらに80℃で2時間乾燥し、第2の架橋度の測定試料とした。

シラングラフト塩素化ポリエチレンの一部は40mm押出機を用い150℃で2mm<sup>2</sup>のスズメッキ銅線上に0.1mm厚で被覆押出を行ない、外觀を観察した。

なお、架橋度は110℃のキシレンで24時間抽出を行ない、試料のゲル分率により判定した。測定評価結果を第1表に示した。グラフト後のゲル分率はゼロである。このため、電線押出外觀も優れているものと考えられる。水キュア後のゲル分率は78%と極めて高架橋度であり、特公昭50-35540ではゲル分率50~66%であることと対比すると、従来得られない値を実現することが可能となった。

ルエーテルを第1表実施例9に示す組成で用い、実施例1と同様にしてシート及び電線を作製した。

第1表よりわかるように、実施例7、8、9いずれもグラフト後のゲル分率が少なく、押出外觀も良好であった。水キュア後のゲル分率も70%以上の高い値を示した。

#### 比較例1

三塩基性硫酸鉛を6phr単独で用いた場合の実験結果を第1表に示す。グラフト後のゲル分率が42%と高く押出が極めて困難であった。外觀も極めて悪かった。

#### 比較例2

ビスフェノールAジグリシジルエーテルを単独で6phr用いた場合の実験結果を第1表に示した。ゲル分率が66%と低いことがわかる。実用上は70%以上であることが必要である。

#### 実施例2~6

実施例1と同様にしてシート試料及び電線を作製した。三塩基性硫酸鉛とビスフェノールAジグリシジルエーテルを第1表に示す比及び量を用いた。第1表よりわかるようにいずれもグラフト後ゲル分率は非常に少なく、電線押出外觀も良好である。水キュア後のゲル分率は実に85%という高い値を達成した。

#### 実施例7~9

三塩基性硫酸鉛のかわりに二塩基性フタル酸鉛を、エポキシ化合物としてエポキシ化大豆油を用いた以外は実施例1と同様にして第1表実施例7に示す比率と量によりシート及び電線を作製した。

また、鉛化合物として塩基性亜硫酸鉛、エポキシ化合物としてエポキシ化アマニ油を第1表実施例8に示す組成で用い実施例1と同様にしてシート及び電線を作製した。

さらに、鉛化合物として三塩基性亜硫酸鉛、エポキシ化合物としてビスフェノールAジグリシジ

#### 比較例3

三塩基性硫酸鉛とビスフェノールAジグリシジルエーテルを比率0.2で60phr用いた場合を第1表に示す。水キュア後のゲル分率が低下してしまうことがわかる。また、押出においてコンパウンドのスクリュへのくい込みが悪い上、外觀も悪く実用できないものであった。

#### 比較例4

三塩基性硫酸鉛/ビスフェノールAジグリシジルエーテルの比率を2.0とした場合を第1表に示す。鉛化合物単独の場合と同様の傾向を示している。グラフト後ゲル分率が高く、押出外觀も極めて悪い。

#### 比較例5

三塩基性硫酸鉛とビスフェノールAジグリシジルエーテルを少量(0.3phr)用いた場合を第1表に示した。効果がほとんどないことがわかる。これは比較例6の鉛化合物、エポキシ化合物を用

いない場合とほぼ同じ結果を示している。グラフト後ゲル分率が高く、押出外観も悪く、また水キユア後のゲル分率も低い。

#### 比較例 6

鉛化合物およびエポキシ化合物を用いない場合であり、ゲル分率が上記比較例 5 同様である上押出外観がとくに悪い。

#### 比較例 7 ~ 11

第 1 表に示す安定剤添加物を用い実施例 1 と同様にしてシート及び電線を作製した。いずれもグラフト後ゲル分率が高く電線外観も極めて悪いものであった。

第 1 表

区 分	No.	ゲル分率(%)		押出外観	(鉛化合物) エポキシ化合物)比	鉛化合物・ エポキシ化合物 総量(phr)	安定剤添加物	添加量 (phr)
		グラフト後	水キユア後					
実 施 例	1	0	78	○	0.2	6		
	2	~5	80	○	0.5	8		
	3	~5	82	○	0.8	8		
	4	0	79	○	0.2	25		
	5	~5	85	○	0.5	25		
	6	~5	83	○	0.8	30		
	7	0	76	○	0.3	8		
	8	0	76	○	0.3	8		
	9	0	77	○	0.3	8		
比 較 例	1	42	76	×	∞	6		
	2	10	66	○	0	6		
	3	~5	58	×	0.2	60		
	4	30	69	×	2.0	10		
	5	28	66	×	0.2	0.3		
	6	30	65	×	発泡	0		
	7	45	70	×			ステアリン酸バリウム	5
	8	45	80	×			二塩基性ステアリン酸鉛	5
	9	55	65	×			酸 化 鉛	5
	10	42	68	×			ステアリン酸カルシウム	5
	11	43	69	×			ステアリン酸亜鉛	5

本発明においては、上記した鉛化合物／エポキシ化合物の他に充填剤（タルク、クレー、カーボン、炭酸カルシウム、含水無機充填剤など）色剤、酸化防止剤、難燃剤などを混和しても差支えはなく、また組成に応じてシラン化合物量、ラジカル発生剤量を適宜調整して用いても差支えはない。

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明によれば実用的な高架橋度のシラン架橋塩素化ポリエチレンを得ることができる上、押出成形性が格段に向上するものであり、その工業的価値は極めて大きい。

代理人 井理士 佐藤 不二雄